

tracé un réseau d'isochrones correspondant à diverses valeurs de t de 10 à 3000 millions d'années. On y a tenu compte de la décroissance de l'activité en supposant un rapport unité des activités de l'U et du Th.

On voit que les points expérimentaux compris entre $D = 2 \mu$ et $D = 20 \mu$ se placent dans l'ordre relatif exact. La séparation entre les roches tertiaires et primaires est complète, mais les roches hercyniennes et calédoniennes ont des âges dont le rapport est trop voisin de 1 pour être séparés avec sécurité.

Il faut noter que le paramètre optique dépend dans une certaine mesure de la technique photométrique adoptée. Un étalonnage préliminaire est donc recommandé; les valeurs données ne sont qu'indicatives.

Les âges présentés ici dépendent indirectement de la méthode au plomb. Une détermination vraiment absolue par la méthode des halos impliquerait une calibration par irradiation artificielle.

La méthode de détermination de l'âge d'une roche éruptive par les halos, relativement simple et basée sur un phénomène très fréquent, nous semble présenter de l'intérêt pour le géologue. Il est trop tôt pour définir sa précision. Son domaine d'application s'étendra principalement aux roches jeunes (post-cambriennes), car sa précision dépend surtout du rapport des âges. De plus, pour les roches très anciennes, les densités optiques convenables ($D < 20 \mu$) correspondent à des activités spécifiques trop faibles pour être mesurées sur une seule inclusion.

Ajoutons, pour terminer, que cette méthode, au même titre que d'autres basées sur des effets physiques de radiation: état métamict¹, thermoluminescence², pourrait donner des renseignements sur l'âge des roches métamorphiques ou, inversement, sur l'histoire thermique de roches d'âge connu.

Nous sommes redevables au professeur A. BIANCHI et à Mme HIEKE-MERLIN de l'Université de Padoue et au Professeur P. MICHOT de l'Université de Liège des lames minces de l'Adamello et d'Ecosse ainsi que d'utiles discussions sur l'attribution des âges géologiques. – Nous remercions MM. A. DEWALHEYNS et L. OCKUM pour la réalisation des circuits électroniques et de la partie mécanique du micro-photomètre.

SARAH DEUTSCH, D. HIRSCHBERG et
E. PICCIOTTO

Laboratoire de Physique Nucléaire, Faculté des Sciences Appliquées, Université Libre de Bruxelles, le 25 décembre 1954.

Summary

In this preliminary work, the possibility of dating crystalline rocks by pleochroic haloes has been studied.

Halo-microphotometry has been combined with measurement of the alpha-activity of the inclusions by the photographic method.

Standard thin sections of well dated granites have been used for calibration purposes. The reciprocity law is shown to be valid within the limit of error. The resolving power of this method depends essentially on the age ratio. Tertiary and primary rocks are easily separated.

¹ H. D. HOLLAND et J. L. KULP, Science 3, 312 (1950). – P. HURLEY et H. W. FAIRBAIRN, Bull. Geol. Soc. Amer. 64, 659 (1953).

² D. F. MOREHEAD et F. DANIELS, J. Phys. Chem. 56, 548 (1952).

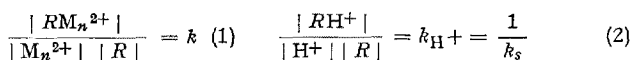
Kationengleichgewichte in biologischen Systemen

Metallionen und biologische Wirkung¹

Am biologischen Geschehen sind insbesondere Vorgänge in wässrigen Systemen beteiligt, die neben organischen Verbindungen noch anorganische Ionen enthalten. Von diesen Ionen sind wieder, wie durch zahlreiche Untersuchungen bekannt geworden ist², die Ionen der sogenannten Spurenelemente Fe, Mn, Cu, Zn, Co und Mo von grosser Bedeutung, indem die Wirkung vieler Fermente an ihr Vorhandensein gebunden ist.

Nach der Säure-Basen-Theorie von LEWIS sind nun solche Metallionen ebenso wie H^+ als «Säure»-Partikel aufzufassen. Es ist deshalb von Interesse, das relative Verhalten aller dieser Ionen gegenüber organischen Komplexbildnern quantitativ zu charakterisieren.

Mit R wollen wir eine organische Verbindung bezeichnen, die eine oder mehrere basische Haftstellen besitzt. R kann dabei geladen oder ungeladen sein. Um die Besetzung dieser Haftstellen konkurrieren nun Metallionen $M_1^{2+} \dots M_n^{2+}$ und H^+ . Über die Stabilitäten der entsprechenden Metallkomplexe bzw. des Assoziates mit H^+ geben die Stabilitätskonstanten k und k_H^+ in den Gleichgewichten (1) und (2) Auskunft.



k_s bedeutet dabei in Gleichung (2) die Aziditätskonstante der Verbindung R .

Um nun die Stellung des Wasserstoff-Ions innerhalb der Beständigkeitsreihe der Metallionen $M_1^{2+} \dots M_n^{2+}$ sichtbar zu machen, benützen wir als Masszahl der Komplexstabilität den Quotienten k/k_H^+ und bezeichnen diese Konstante mit k^* ³. Die Affinität des Wasserstoff-Ions zu R wird damit in der Reihe der $\log k^*$ -Werte – wie in der Spannungsreihe der Metalle – zu einem natürlichen Nullpunkt.

Bei der Betrachtung der Komplexstabilitäten bekannter Komplexbildner fällt nun auf, dass, während die von H. IRVING und R. J. P. WILLIAMS angegebene Reihenfolge der Metallionen⁴, nach den bisherigen Untersuchungen, unabhängig von der Struktur von R konstant bleibt, die Stellung des H^+ in der Reihe veränderlich ist und damit für R charakteristisch wird.

In der Folge sind $\log k^*$ -Werte für 4 verschiedene Komplexbildner angegeben⁵ (Fig).

Oxin ist eine der wenigen Verbindungen, die positive $\log k^*$ -Werte aufweisen, das heisst bei gleichen Konzentrationen von Cu^{2+} und H^+ vermag Cu^{2+} das Proton zu verdrängen. Für Aminosäuren aber, und insbesondere für einfache Peptide, die in erster Näherung als Proteinmodelle angesehen werden können, sind die $\log k^*$ -Werte durchweg negativ.

¹ 32. Mitt.; 31. Mitt. siehe H. ERLNMEYER und H. REY-BELLET, Helv. 38 (1955).

² O. WARBURG, Schwermetalle als Wirkungsgruppen von Fermenten (Dr. W. Sängner, Berlin 1946). – E. L. SMITH, Aspects of the Specificity and mode of action of some Peptidases. Enzymes and Enzyme Systems (Harvard University Press, Cambridge 1951), p. 49. – I. M. KLOTZ, Thermodynamic and Molecular Properties of some Metal Protein Complexes, A Symposium on the Mechanism of Enzyme Action (The John Hopkins Press, Baltimore 1954), p. 257.

³ S. FALLAB, Exper. 10, 190 (1954).

⁴ H. IRVING und R. J. P. WILLIAMS, J. chem. Soc. 1953, 3192.

⁵ A. E. MARTELL und M. CALVIN, Chemistry of the Metal Chelate Compounds (Prentice Hall Inc., New York 1952), p. 527.

Die Anwendung dieser modellmässigen Betrachtung erlaubt nun interessante Feststellungen hinsichtlich des Metallionen-Haushalts in Organismen.

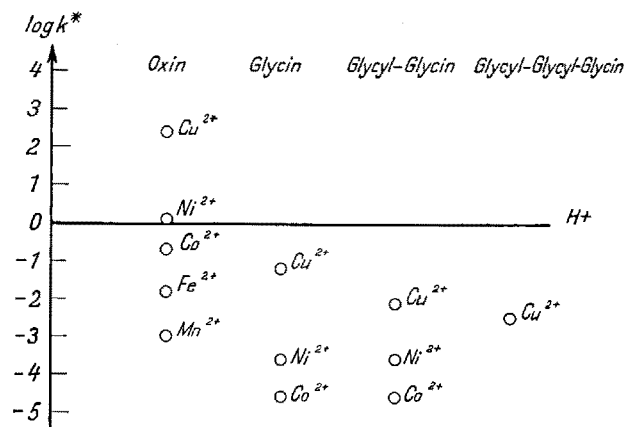


Abb. 1.

Der Cu-Gehalt im Plasma des Menschen wird zu $100 \pm 10 \cdot 10^{-6}$ g/100 cm³ angegeben¹. Das entspricht einer Konzentration von $1,6 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Bei einem Gesamt-Proteingehalt von 6% und unter der Annahme eines mittleren Molekulargewichts von 90000⁴ ergibt sich eine Proteinkonzentration von $6,7 \cdot 10^{-2}$. Da, wie KOEHLIN² gezeigt hat, ein Proteinmolekül zwei Metallionen bindet, so wird die Konzentration der zur Metallkomplexbindung befähigten Molekülreste R rund $1,3 \cdot 10^{-3}$. Unter der Voraussetzung eines mittleren log- k^* -Wertes von $-3,0$ findet man dann beim pH 7 für das Verhältnis gebundenes Metall zu freiem Metall $|RMe^{2+}|/|Me^{2+}| = 13$. Das bedeutet, dass die im Plasma vorhandenen Cu²⁺ zur Hauptsache an das Protein gebunden sind.

Die Konzentration der im Plasma frei vorkommenden Cu²⁺ wäre demnach etwa 10^{-6} . Es ist anzunehmen, dass dies einem Gleichgewichtszustand entspricht, der durch den ständigen Zufluss neuer Metallionen von aussen aufrechterhalten wird.

Die Abweichungen des Kupferspiegels im kranken Organismus gegenüber der Norm können erhebliche Werte erreichen. So kann im Falle einer Leukämie und einiger Infektionskrankheiten die Cu-Menge im Plasma verdoppelt werden³. Fasst man diese Erhöhung des Kupferspiegels als eine Erhöhung der Kupferkapazität des Systems bei gleichbleibender Cu-Zufuhr von aussen – das heisst bei gleichbleibender Konzentration an freien Cu²⁺ – auf, so kann dies durch verschiedene Faktoren bedingt sein:

1. Durch eine Erhöhung des pH um 0,3 Einheiten.
2. Durch eine Änderung im mittleren k^* des Systems um einen Faktor 2 durch Auftreten stärkerer Komplexbildner.
3. Durch eine Verkleinerung des mittleren Molekulargewichts der Cu-bindenden Proteine.

S. FALLAB und H. ERLNMEYER

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel,
den 8. Februar 1955.

¹ G. E. CARTWRIGHT, *Copper Metabolism in Human Subjects* (The John Hopkins Press, Baltimore 1950), p. 274.

² B. E. KOEHLIN, *J. Amer. Soc.* **74**, 2649 (1952).

³ G. E. CARTWRIGHT, *Copper Metabolism in Human Subjects* (The John Hopkins Press, Baltimore 1950), p. 274.

Summary

The affinity of H⁺ and various metal-ions towards complexing agents of biological importance is characterised by the formation constant k^* . The binding state of Cu²⁺ in human plasma is discussed and the amount of free Cu²⁺ is estimated to about 10^{-6} moles per liter.

The Steric Course of Hydrogenation of Δ^4 and Δ^5 Steroids¹

In order to rationalize and predict the steric course of catalytic hydrogenation occurring close to room temperature and atmospheric pressure there has developed the notion of a *simultaneous cis attack* on the least hindered side of the unsaturated substrate by hydrogen adsorbed on the catalyst surface². In the text below the current concepts of axial³ and equatorial analysis⁴ have been applied to the hydrogenation of carbon to carbon double bonds.

The favored steric course of reduction passes through the most stable intermediate complex⁵. This complex I, a quasi six-membered ring (axial bonds are solid lines, equatorial bonds are broken lines) is held together by partial bonds⁶ between two active centres on the catalyst⁷, two hydrogen atoms, and the two originally unsaturated carbon atoms. Entering hydrogen, which is axial, is sterically hindered by *meta cis axial* substituents of the substrate, while hindrance to new equatorial hydrogen is neglected⁴. This hindrance to the new hydrogens is termed the *primary steric factor*. Another steric factor called the *secondary steric factor* is the interactions between rings and substituents as the molecule assumes its reduced form. This latter steric factor is usually but not necessarily of minor importance.

Catalytic reduction of Δ^4 steroids has been considered usually to give an excess of *A/B cis* compounds⁸, while reduction of Δ^5 steroids invariably yielded a preponderance of *A/B trans* products⁹. Thus hydrogenation of cholestene-4¹⁰ in a neutral medium gave principally coprostane (*A/B cis*), while in a similar reduction of cholestene-5¹¹, cholestane (*A/B trans*) was the main product.

Structures II and III represent the two possible complexes for the reduction of Δ^4 steroids. BARTON⁴ deduced the conformations for the *A/B cis* and *A/B trans* steroids with a maximum number of rings in the chair form. In the *A/B trans* series only one conformation is possible as the *trans* substituents at C.5 and C.10

¹ Based in part on a portion of the Ph. D. Thesis of the author, University of Wisconsin, 1951.

² R. P. LINSTAD, W. E. DOERING, S. B. DAVIS, P. LEVINE, and R. R. WHETSTONE, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 1985 (1942).

³ D. H. R. BARTON, O. HASSEL, K. S. PITZER, and V. PRELOG, *Nature* **172**, 1096 (1953).

⁴ D. H. R. BARTON, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1027.

⁵ A. C. GLASSTONE, F. H. LAIDLER, and H. E. EYRING, *Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill Book Co., New-York, N. Y. (1941).

⁶ F. DANIELS, *Ind. Eng. Chem.* **35**, 504, (1943).

⁷ H. ADKINS in H. GILMAN, Editor-in-Chief, *Organic Chemistry An Advanced Treatise*, 2nd ed. (John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y., 1943), p. 793.

⁸ The subsequent text considers the occasional formation of *A/B trans* products from Δ^4 steroids.

⁹ F. FIESER and M. FIESER, *Natural Products Related to Phenanthrene*, 3rd ed., Reinhold Publishing Corporation, New York, N. Y., 1949, pp. 442, 635, 668. – H. H. INHOFFEN, G. STOECK, G. KOLLING, and V. STOECK, *Ann.* **568**, 52 (1950).

¹⁰ A. WINDAUS, *Ber.* **52**, 170 (1919), reference 9, p. 121.

¹¹ J. MAUTHNER, *Monatsh.* **30**, 635 (1909), reference 9, p. 121.